

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-138633
 (43)Date of publication of application : 22.05.2001

(51)Int.CI. B41M 5/26
 G11B 7/24
 // C07D487/22

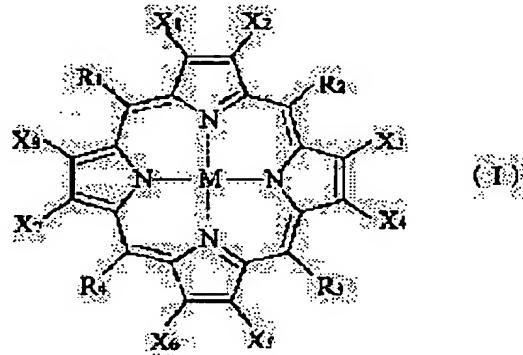
(21)Application number : 11-322756 (71)Applicant : RICOH CO LTD
 (22)Date of filing : 12.11.1999 (72)Inventor : SASA NOBORU

(54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an additionally writing type optical information recording medium, by which a highly sensitive optical recording is possible in a blue color light domain and which can cope with a recording reproducing wavelength of 400 to 450 nm.

SOLUTION: As the recording layer of the optical recording medium, a porphyrin derivative represented by general formula, in which X1 to X8 represent hydrogen atoms or fluorine atoms under the condition that they may well be one and the same as or different from one another and R1 to R4 represent specified chemical formulae under the condition that they may well be one and the same as or different from one another, is employed. In the formula, M represents two hydrogen atoms or a divalent, trivalent or tetravalent metal atom, which may have an oxygen atom and a halogen atom therein, or a metal atom, which may have (OR5)p, (OSiR6R7R8)q, (OPOR9R10)r and (OCOR11R)s therein, wherein R5 to R11 independently represent hydrogen atoms, substituted or un- substituted aliphatic or aromatic hydrocarbon groups and p, q, r and s represent an integer from 0 to 2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-138633
(P2001-138633A)

(43) 公開日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(51) Int.Cl.⁷
B 41 M 5/26
G 11 B 7/24
// C 07 D 487/22

識別記号
516

F I
G 11 B 7/24
C 07 D 487/22
B 41 M 5/26

テ-マコ-ト⁸ (参考)
516 2H111
4C050
Y 5D029

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全12頁)

(21) 出願番号 特願平11-322756

(22) 出願日 平成11年11月12日 (1999.11.12)

(71) 出願人 000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(72) 発明者 笹 登
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(74) 代理人 100074505
弁理士 池浦 敏明
Fターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA23 EA48 FA01
FA12 FB42
4C050 PA02
5D029 JA04

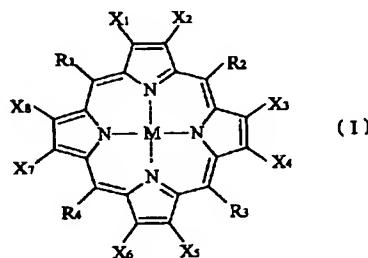
(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 青色光領域において高感度な光記録が可能であり、記録再生波長400~450nmに対応可能な追記型光情報記録媒体を提供する。

【解決手段】 下記一般式(I)で表され、X₁~X₈が水素原子もしくはフッ素原子からなり、これらは同一またはそれぞれ異なっても良く、かつR₁~R₄が特定の化学式で表され、これらは同一またはそれぞれ異なってもよいポルフィリン誘導体を記録層として用いたことを特徴とする光情報記録媒体。

【化1】

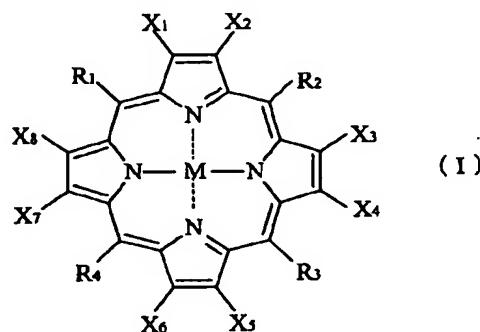


(上記式中、Mは2個の水素原子、または酸素、ハロゲンを有してもよい2価、3価、もしくは4価の金属原子、または(OR₅)_p、(OSiR₆R₇R₈)_q、(OPOR₉R₁₀)_r、(OCOR₁₁)_sを有してもよい金属原子を表し、R₅~R₁₁は独立に水素原子、置換もしくは未置換の脂肪族、または芳香族炭化水素基を表し、p, q, r, sは0~2の整数を表す。)

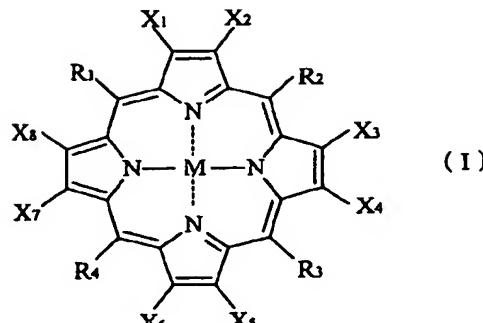
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表され、X₁～X₈が水素原子もしくはフッ素原子からなり、これらは同一またはそれぞれ異なってもよく、かつR₁～R₄が下記一般式(II)で表され、これらは同一またはそれぞれ異なってもよいポルフィリン誘導体を記録層として用いたことを特徴とする光情報記録媒体。

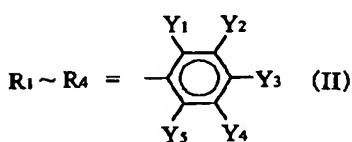
【化1】



10



【化2】

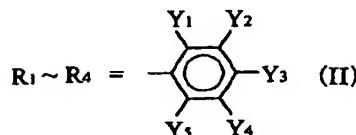


(上記式中、Y₁～Y₅はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシル基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基、または置換もしくは未置換のアシル基を表し、Mは2個の水素原子、または酸素、ハロゲンを有してもよい2価、3価、もしくは4価の金属原子、または(OR₅)p、(OSiR₆R₇R₈)q、(OPOR₉R₁₀)r、(OCOR₁₁)sを有してもよい金属原子を表し、R₅～R₁₁は独立に水素原子、置換もしくは未置換の脂肪族、または芳香族炭化水素基を表し、p, q, r, sは0～2の整数を表す。)

【請求項2】 下記一般式(I)で表され、X₁～X₈が水素原子もしくはフッ素原子からなり、これらは同一またはそれぞれ異なってもよく、かつR₁～R₄下記一般式(II)で表され、これらのうち1箇所以上が水素原子であり、残りの箇所は同一またはそれぞれ異なってもよいポルフィリン誘導体を記録層として用いたことを特徴とする光情報記録媒体。

【化3】

【化4】



(上記式中、Y₁～Y₅はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシル基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基、または置換もしくは未置換のアシル基を表し、Mは2個の水素原子、または酸素、ハロゲンを有してもよい2価、3価、もしくは4価の金属原子、または(OR₅)p、(OSiR₆R₇R₈)q、(OPOR₉R₁₀)r、(OCOR₁₁)sを有してもよい金属原子を表し、R₅～R₁₁は独立に水素原子、置換もしくは未置換の脂肪族、または芳香族炭化水素基を表し、p, q, r, sは0～2の整数を表す。)

【請求項3】 Y₃以外は水素原子もしくはフッ素原子であるポルフィリン誘導体を記録層として用いたことを特徴とする請求項1又は2に記載の光情報記録媒体。

【請求項4】 Y₁～Y₅の複数箇所がフッ素原子であるポルフィリン誘導体を記録層として用いたことを特徴とする請求項1又は2に記載の光情報記録媒体。

【請求項5】 少なくとも基板上に記録層、反射層が順次積層され、かつ該記録層が記録再生波長400～450nmに適合するものであることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の光情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光学的に情報の記録、再生が行われる追記型光情報記録媒体に関するものであり、特に有機色素を記録材料とする追記型光情報記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 光情報記録媒体に対して記録、再生を行うレーザ光としては、赤～赤外領域のものが用いられ、これに対応した記録媒体が広く普及している。例えば、

追記型の光情報記録媒体のようなユーザーによる書き込みが可能であるディスク状光情報記録媒体（CD-R, DVD-R）もその一例である。この追記型光情報記録媒体は、基板上に例えば有機色素等よりなる記録層が形成された構成とされ、通常、ヒートモードで記録が行われる。すなわち、記録層にレーザ光を照射すると、有機色素の光吸収によって光のエネルギーが熱に変換され、この発生した熱によってピットが形成される。そして、このピットは、レーザ光を照射したときの、当該ピットが形成された部分と形成されていない部分との位相変化に基づく反射率の差によって検出される。

【0003】従来のレーザ波長で記録再生し、記録密度を増加させるためには、いわゆる超解像の様な工夫が必要である。しかし近年青色光領域の半導体レーザの実用化が実現可能となりつつあり、このような超解像等の工夫なしで記録情報量を増加させることができとなりつつある。青色光領域対応の半導体レーザの発振波長は400～450nmとなる見込みであり、記録材料もこれに合わせて短波長化する必要がある。通常、最大吸収波長が350～450nm程度にある有機材料は、一般に分子骨格が小さいため、分子吸光係数も低く、10万を越える材料はほとんどない。また、一般に溶解性も十分なもののが少ない。

【0004】この課題を解決し得る材料の1つとして、ポルフィリン誘導体がある。ポルフィリン誘導体は、中心金属に原子団が配位した構造の金属錯体であり、最低38個のπ電子を含む（このπ電子の数は置換基によって増加する）。このポルフィリン誘導体では、分子吸光スペクトルにおいて、その16員環（18個π電子系）に由来した、ソーラー帯（S帯）と称される吸収帯を短波長側に有している。このソーラー帯は、10万以上の非常に大きな分子吸光係数を有しており、この大きな吸収帯を利用して青色光領域での高感度な光記録が可能である。400～450nmで記録再生可能な材料としてポルフィリン誘導体が有望であるが、多くのポルフィリン誘導体は400～450nmという短波長には対応できない。

【0005】ポルフィリン誘導体を用いた短波長記録媒体としては、特開平7-304256号公報に「ポルフィリン誘導体と配位能を持つ分子構造を側鎖に有する高分子よりなる光情報記録媒体」が開示され、また特開平7-304257号公報には「ポルフィリン誘導体と配位能を持つ分子化合物及び高分子よりなる光情報記録媒体」が開示されており、いずれも短波長領域での波長整合性を目的としたものであるが、その記録波長は480～490nmであり、今後実用化されると考えられる400～450nmの記録再生波長には全く適合できない。

【0006】これらの公報に開示された発明では、ポルフィリン誘導体の中心金属に配位能を有する分子化合

物、または配位能を持つ分子構造を側鎖に有する高分子を配位させ、これによって分子吸光係数を増加させるとともに、ソーラー帯の吸収波長を長波長側にシフトさせることに主眼がおかれている。またこれらの公報に開示された発明においては、基本的にポルフィリン誘導体として、テトラフェニルテトラベンズポルフィリンが用いられている。テトラフェニルテトラベンズポルフィリンは吸収波長が470nm近傍にあるため、400～450nmに発振波長を持つ半導体レーザで記録再生できない。そのためこれら公報の実施例に記載の記録はArレーザ（波長は488nm）により行われている。

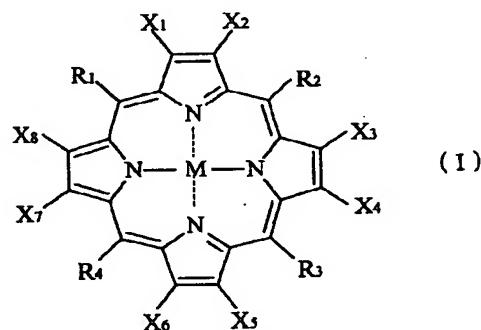
【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みてなされたものであり、青色光領域において高感度な光記録が可能であり、記録再生波長400～450nmに対応可能な追記型光情報記録媒体を提供することをその課題とする。

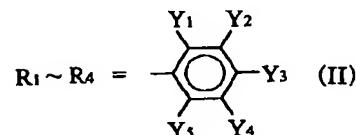
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記課題を解決するため、下記一般式（I）で表され、X₁～X₈が水素原子もしくはフッ素原子からなり、これらは同一またはそれぞれ異なっても良く、かつR₁～R₄が下記一般式（II）で表され、これらは同一またはそれぞれ異なってもよいポルフィリン誘導体を記録層として用いたことを特徴とする光情報記録媒体が提供される。

【化5】



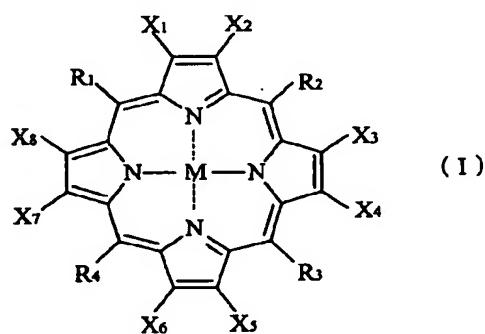
【化6】



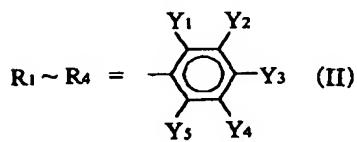
（上記式中、Y₁～Y₅はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシル基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基、または置換もしくは未置換のアシル基を表し、Mは2個の水素原子、また

は酸素、ハロゲンを有してもよい2価、3価、もしくは4価の金属原子、または $(OR_5)_p$ 、 $(OSiR_6R_7R_8)_q$ 、 $(OPOR_9R_{10})_r$ 、 $(OCOR_{11})_s$ を有してもよい金属原子を表し、 R_5 ～ R_{11} は独立に水素原子、置換もしくは未置換の脂肪族、または芳香族炭化水素基を表し、 p 、 q 、 r 、 s は0～2の整数を表す。)また、本発明によれば、下記一般式(I)で表され、 X_1 ～ X_8 が水素原子もしくはフッ素原子からなり、これらは同一またはそれ異なるても良く、かつ R_1 ～ R_4 が下記一般式(II)で表され、これらのうち1箇所以上が水素原子であり、残りの箇所は同一またはそれ異なるてもよいポルフィリン誘導体を記録層として用いたことを特徴とする光情報記録媒体が提供される。

【化7】



【化8】



(上記式中、 Y_1 ～ Y_5 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシル基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基、または置換もしくは未置換のアシル基を表し、Mは2個の水素原子、または酸素、ハロゲンを有してもよい2価、3価、もしくは4価の金属原子、または $(OR_5)_p$ 、 $(OSiR_6R_7R_8)_q$ 、 $(OPOR_9R_{10})_r$ 、 $(OCOR_{11})_s$ を有してもよい金属原子を表し、 R_5 ～ R_{11} は独立に水素原子、置換もしくは未置換の脂肪族、または芳香族炭化水素基を表し、 p 、 q 、 r 、 s は0～2の整数を表す。)また、本発明によれば、上記構成において、 Y_3 以外は水素原子もしくはフッ素原子であるポルフィリン誘導体を記録層として用いたことを特徴とする光情報記録媒体が提供される。また、本発明によれば、上記構成において、 Y_1 ～ Y_5 の複数箇所がフッ素原子であるポルフィリン誘導体を記録層として用いたことを特徴とする光情報

記録媒体が提供される。さらに、本発明によれば、上記構成において、少なくとも基板上に記録層、反射層が順次積層され、該記録層が記録再生波長400～450nmに適合するものである光情報記録媒体が提供される。

【0009】本発明が適用される光情報記録媒体は、例えば図1に示したような構造を有するものである。すなわち、基板1上に記録層2および反射層3を順次成膜し、さらにその上に保護層4を形成してなるものである。この光情報記録媒体では、記録層2にレーザ光5を照射することによって発生する熱によってピットを形成する、ヒートモード方式によって記録が行われる。

【0010】本発明者は、鋭意検討の結果、上記のような構造を有する光情報記録媒体の記録層材料として、上記一般式(I)で表されるポルフィリン誘導体において特定の置換位置に特定の置換基を有するものが400～450nmという短波長領域で記録再生可能となることを見出したものである。

【0011】ポルフィリン誘導体はナフタロシアニンやフタロシアニンに比べて分子骨格が小さく、またメソ位が炭素であるため、隣接置換基の立体障害性によって、非常に歪みやすいという性質をもっている。そのため、例えば電子吸引性の置換基を導入しても、該置換基効果によるHOMOの安定化に対して、隣接置換基による立体障害性が大きくなれば歪みによるHOMOの不安定化が大きくなり、長波長化してしまうのである。例えばテトラフェニルポルフィリンは(X_1 ～ X_8 =H, R_1 ～ R_4 = C_6H_5)、415～420nm前後に最大吸収波長を有するため、記録再生波長が450nm程度が最適波長となる。これは最適記録再生波長は、記録材料の屈折率が最大となる波長近傍で、しかも適度なk(吸収係数)を有する波長近傍に設定する必要があるためであり、この最大吸収波長と最適記録再生波長は、1つの吸収スペクトルが単独で存在する場合、最適記録再生波長は(屈折率の最大波長近傍)、最大吸収波長から長波長側にずれる。

【0012】この屈折率最大波長近傍に記録再生波長を適合させる理由は、記録が基本的には記録材料の記録前後の屈折率変化によって行われているため、未記録時の色素の屈折率が一番高い波長領域を使うことが好ましいことと、また最大屈折率波長近傍は、吸収スペクトルのそに位置することになり、追記型光情報記録媒体の場合、高反射率化、すなわちROMとの互換性という大きな特徴をだせることにある(高変調度と高反射率が両立できる)。この最大吸収波長と最大屈折率波長のずれ量は、吸収带の幅や吸収係数の大小で変化するが、おおむね10～40nmである。したがって、400～450nmのレーザ波長に適合させるためには、記録材料の溶液、あるいは膜での吸収スペクトルの最大波長が370～420nm程度の範囲にあることが好ましい。ただし、複素屈折率が記録再生波長で最適化されることが重

要であるから、溶液あるいは膜の吸収スペクトルの最大波長が370～420nmからはずれる材料を否定するものではない。

【0013】ポルフィリン誘導体は、400～450nmの記録再生波長に対しては、長波長に吸収ピークを有するものが多く、また前述のように置換基導入による歪みが生じやすいため、波長整合を達成させることが非常に困難であった。

【0014】本発明は、R₁～R₄に比較的大きなフェニル基が導入されても、X₁～X₈にフェニル基との大きな立体障害性がない置換基を選択すれば、サドル型変形のような大きなポルフィリン骨格の変形が起きないことに着目したものである。従来の有機材料を用いた光情報記録媒体では、波長整合は主に置換基効果によるHOMO, LUMOの変化により行っているが、このサドル型変形が起きると置換基効果が効かず、構造歪みによる長波長化が起き、この波長変動は非常に大きなものであることと、構造変化に基づく波長変動であるため、分子設計が容易でないことなどから、有機材料を用いた光情報記録媒体に要求される微妙な波長整合性を達成させることができ不可能になる。また、大きな構造変化を生じさせると、分子吸光係数を大幅に低下させることとなり、高反射率、高感度という特徴が消失することとなってしまう。

【0015】テトラフェニルポルフィリンではおよそ450nm程度のレーザ波長に適合するが、実用化される半導体レーザの発振波長に合わせて、微小な波長整合性を達成させることや、溶解性、結晶性を改善させる必要が生じると、ポルフィリン骨格を大きく歪ませることなく、置換基効果による微小な波長変化を生じさせる必要がある。したがって、X₁～X₈としては、フェニル基のような大環状構造を有する置換基や、ピロール環炭素と近い位置に分岐構造を有する置換基（例えば分岐部を有するアルキル基）、あるいはR₁～R₄の置換もしくは未置換のフェニル基との立体障害性を悪化させるような3次元的広がりを有する置換基は好ましくなく、水素原子やフッ素原子が好ましいのである。これらの3次元的広がりの小さな原子がR₁～R₄との立体障害性に基づくポルフィリン環の歪みを抑制でき、X₁～X₈や、R₁～R₄に導入された置換基の効果を有效地に働かせることができ、微妙な波長整合性を達成させることが可能である。したがって、本発明のポルフィリン誘導体を用いることで、分子骨格歪みによる置換基効果の無効化が防げるために、電子吸引性や電子供与性の置換基導入による置換基効果を有效地に働かせることが可能となり、波長整合の分子設計が容易になる。

【0016】以下各請求項の発明について説明する。請求項1の発明では、前記一般式（I）におけるX₁～X₈とR₁～R₄間の立体障害性を必要以上に増加させないための置換基の組み合わせを提供するもので、これによって400～450nmの記録再生波長に対応可能である

10

20

30

40

50

ことを見出したものである。すなわち、X₁～X₈を水素原子とした場合は、R₁～R₄との立体障害性を最低限にすることが可能で、ポルフィリン環の歪みによる長波長化等を防止する効果があり、フッ素原子とした場合はHOMOの安定化に基づく短波長化が可能であることを、またX₁～X₈を水素原子もしくはフッ素原子とすることで、Y₁～Y₅に電子吸引性や電子供与性の置換基を導入しても、ポルフィリン骨格の大きな歪みを生じさせないため、Y₁～Y₅による電子的置換基効果を十分働かせることが可能であることを見出したものである。請求項2の発明では、請求項1の発明と同様X₁～X₈とR₁～R₄間の立体障害性を必要以上に増加させないための置換基の組み合わせを提供するもので、これによって400～450nmの記録再生波長に対応可能であることを見出したものである。すなわち、X₁～X₈を水素原子とした場合は、R₁～R₄との立体障害性を最低限にすることが可能で、ポルフィリン環の歪みによる長波長化等を防止する効果があり、フッ素原子とした場合はHOMOの安定化に基づく短波長化が可能であることを、またX₁～X₈を水素原子もしくはフッ素原子とすることで、Y₁～Y₅に電子吸引性や電子供与性の置換基を導入しても、ポルフィリン骨格の大きな歪みを生じさせないため、Y₁～Y₅による電子的置換基効果を十分働かせることが可能であることを見出したものである。請求項3の発明は請求項1、2の発明を更に限定したもので、R₁～R₄としてY₁～Y₅に置換基が導入される場合、Y₃以外は水素原子、もしくはフッ素原子とすることで、X₁～X₈とR₁～R₄間、R₁～R₄とポルフィリン骨格間の立体障害性を必要以上に増加させず、短波長化に非常に有効であることを見出したものである。すなわち、X₁～X₈を水素原子とした場合は、R₁～R₄との立体障害性を最低限にすることが可能で、ポルフィリン環の歪みによる長波長化等を防止する効果があり、フッ素原子とした場合はHOMOの安定化に基づく短波長化が可能であることを、またX₁～X₈を水素原子もしくはフッ素原子とすることで、かつR₁～R₄としてY₃以外は水素原子、もしくはフッ素原子とすることでポルフィリン骨格やX₁～X₈との立体障害性を低減させることができため、Y₃に電子吸引性や電子供与性の置換基を導入しても、ポルフィリン骨格に大きな歪みを生じさせなく、Y₁～Y₅による電子的置換基効果を十分働かせることが可能であることを見出したものである。請求項4の発明は、請求項1、2の発明を更に限定したもので、R₁～R₄としてY₁～Y₅に置換基が導入される場合、Y₁～Y₅の複数個所をフッ素原子とすることで、X₁～X₈とR₁～R₄間の立体障害性を必要以上に増加させず、短波長化に非常に有効であることを見出したものである。すなわち、X₁～X₈を水素原子とした場合は、R₁～R₄との立体障害性を最低限にすることが可能で、ポルフィリン環の歪みによる長波長化等を防止する効果があり、

フッ素原子とした場合はHOMOの安定化に基づく短波長化が可能であることを、またX₁～X₈を水素原子もしくはフッ素原子とすることで、かつR₁～R₄としてY₁～Y₅の複数個所をフッ素原子とすることでポルフィリン骨格やX₁～X₈との立体障害性を低減させることができ、Y₁～Y₅の複数個所に導入されたフッ素原子の効果、およびY₁～Y₅のフッ素原子以外に導入された電子吸引性や電子供与性の置換基の効果が、ポルフィリン骨格に大きな歪みを生じさせないため、十分働くことが可能であることを見出したものである。なお請求項1～4に記載のY₁～Y₅に導入される置換基としては、具体的には、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシル基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアシル基を表すが、いずれの置換基の場合もポルフィリン骨格を大きく歪ませないことが重要で、そのためには分岐アルキル、特にポルフィリン骨格近傍、あるいはX₁～X₈との近接空間に分岐部が位置するようなアルキル部位や、直鎖が非常に長いアルキル部位、シクロアルキル部位のようなかさ高いアルキル部位を有する置換基は好ましくない。

【0017】本発明でY₁～Y₅に電子吸引性基が導入された場合には、熱分解開始温度の低減効果などが期待でき、非常に好ましい。また本発明では電子的な置換基効果による短波長化とともに、ポルフィリン骨格を歪ませないことによる短波長化が図られるため、高分子吸光係数化が達成でき、優れた光学特性を確保できるという特徴がある。さらに本発明で用いられるポルフィリン誘導体は、R₁～R₄にフェニル基が導入されているため、分子間の会合を阻止でき、溶解性が高く、また結晶化を防止する効果があるので、非常に好ましい。

【0018】上記一般式(II)におけるY₁～Y₅はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシル基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアシル基を表す。

【0019】上記未置換のアルキル基、および未置換のアルコキシ基中のアルキル基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基があげられ、置換アルキル基、および置換アルコキシ基中の置換アルキル基としては、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシプロピル基等のヒドロキシ置換アルキル基；カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基等のカルボキシ置換アルキル基；2-シアノエチル基、シアノメチル基などのシアノ置換アルキル基；2-アミノエチル基などのアミノ置換アルキル基；2-クロロエチル

基、3-クロロプロピル基、2-クロロプロピル基、2,2,2-トリフルオロエチル基などのハロゲン原子置換アルキル基；ベンジル基、p-クロロベンジル基、2-フェニルエチル基などのフェニル置換アルキル基；2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-(n)プロポキシエチル基、2-(iso)プロポキシエチル基、2-(n)ブトキシエチル基、2-(is)ブトキシエチル基、2-(2-エチルヘキシルオキシ)エチル基、3-メトキシプロピル基、4-メトキシブチル基、2-メトキシプロピル基等のアルコキシ置換アルキル基；2-(2-メトキシエトキシ)エチル基、2-(2-(n)プロポキシエトキシ)エチル基、2-(2-(is)ブトキシエトキシ)エチル基、2-(2-(2-エチルヘキシルオキシ)エトキシ)エチル基等のアルコキシアルコキシ置換アルキル基；アリルオキシエチル基、2-フェノキシエチル基、2-ベンジルオキシエチル基等の置換アルキル基；2-アセチルオキシエチル基、2-ブロピオニルオキシエチル基、2-(n)ブチリルオキシエチル基、2-(is)ブチリルオキシエチル基、2-トリフルオロアセチルオキシエチル基等のアシルオキシ置換アルキル基；メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、(n)プロポキシカルボニルメチル基、(is)プロポキシカルボニルメチル基、(n)ブトキシカルボニルメチル基、(is)ブトキシカルボニルメチル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニルメチル基、ベンジルオキシカルボニルメチル基、フルフリルオキシカルボニルメチル基、テトラヒドロフルフリルオキシカルボニルメチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-エトキシカルボニルエチル基、2-(n)プロポキシカルボニルエチル基、2-(is)ブトキシカルボニルエチル基、2-(2-エチルヘキシルオキシカルボニルオキシ)エチル基、2-ベンジルオキシカルボニルオキシエチル基、2-フルフリルオキシカルボニルオキシエチル基等の置換もしくは非置換のアルコキシカルボニル置換アルキル基；フルフリル基、テトラヒドロフルフリル基等のヘテロ環

置換アルキル基等があげられる。

【0020】また、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等があげられる。

【0021】アルキル基およびアルコキシ基中のアルキル基の具体例としては、例えば、次のものが挙げられる。なお、これらのアルキル基は、ハロゲン原子等の置換基で置換されていてもよい。メチル基、エチル基、n-ブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、イソアミル基、2-メチルブチル基、n-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2-エチルブチル基、n-ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、2-エチルペンチル基、3-エチルペンチル基、n-オクチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基等の一級アルキル基；イソブロピル基、sec-ブチル基、1-エチルブロピル基、1-メチルブチル基、1-2-ジメチルブロピル基、1-メチルヘプチル基、1-エチルブチル基、1-3-ジメチルブチル基、1-2-ジメチルブチル基、1-エチル-2-メチルブロピル基、1-メチルヘキシル基、1-エチルヘプチル基、1-ブロピルブチル基、1-イソブロピル-2-メチルブロピル基、1-エチル-2-メチルブチル基、1-ブロピル-2-メチルブロピル基、1-メチルヘプチル基、1-エチルヘキシル基、1-ブロピルペンチル基、1-イソブロピルベンチル基、1-イソブロピル-2-メチルブチル基、1-イソブロピル-3-メチルブチル基、1-メチルオクチル基、1-エチルヘプチル基、1-ブロピルヘキシル基、1-イソブチル-3-メチルブチル基等の二級アルキル基；tert-ブチル基、tert-ヘキシル基、tert-アミル基、tert-オクチル基等の三級アルキル基；シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-エチルシクロヘキシル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基、4-(2-エチルヘキシル)シクロヘキシル基、ボルニル基、イソボルニル基、アダマンタン基等のシクロアルキル基等が挙げられる。

【0022】またアリール基としてはフェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、ジ(tert-ブチル)フェニル基、ブチルフェニル基、メトキシフェニル基、ジメトキシフェニル基、トリメトキシフェニル基、ブトキシフェニル基などが挙げられ、またこれらのアリール基はハロゲン等の置換基で置換されていてもよい。

【0023】上記一般式(I)中、Mは2個の水素原子、または酸素、ハロゲンを有してもよい2価、3価、

もしくは4価の金属原子、または(OR₅)p、(OSiR₆R₇R₈)q、(OPOR₉R₁₀)r、(OCOR₁₁)sを有してもよい金属原子を表し、R₅～R₁₁は独立に水素原子、置換もしくは未置換の脂肪族、芳香族炭化水素基を表し、p, q, r, sは0～2の整数を表す。具体的にMとしては、Ib族、IIa族、IIb族、IIIa族、IVa族、IVb族、Vb族、VIIb族、VIIa族、VIII族の金属、これらの金属の酸化物、これらの金属のハロゲン化物またはこれらの金属の水酸化物などがあり、さらに、上記金属で置換基を有するものがある。上記の金属としては、Cu, Zn, Mg, Al, Ge, Ti, Sn, Pb, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, In, Pt, Pd等があり、酸化物としては、TiO, VO等があり、ハロゲン化物としては、AlCl₃, GeCl₂, SiCl₂, FeCl₃, SnCl₂, InCl₃等があり、水酸化物としてはAl(OH), Si(OH)₂, Ge(OH)₂, Sn(OH)₂等がある。さらに、金属が置換基を有する場合に、金属としては、Al, Ti, Si, Ge, Sn等があり、置換基としては、アリールオキシル基、アルコキシル基、トリアルキルシロキシル基、トリアリールシロキシル基、トリアルコキシシロキシル基、トリアリールオキシシロキシル基、トリチルオキシル基又はアシロキシル基等がある。

【0024】以下本発明で用いることのできる層構成材料について説明する。

《記録層》記録層は基本的にポルフィリン誘導体からなるが、必要に応じて、例えばポリメチン色素、スクアリウム系、コロコニウム系、ピリリウム系、ナフトキノン系、アントラキノン(インダンスレン)系、キサンテン系、トリフェニルメタン系、アズレン系、テトラヒドロコリン系、フェナンスレン系、トリフェノチアジン系染料、および金属錯体化合物などを適宜混合して用いても良い。また上記染料中に金属、金属化合物、例えばIn, Te, Bi, Al, Be, TeO₂, SnO, As, Cdなどを分散混合、あるいは積層の形態で用いることもできる。さらに、上記染料中に高分子材料、例えばアイオノマー樹脂、ポリアミド系樹脂、ビニル系樹脂、天然高分子、シリコーン、液状ゴムなどの種々の材料、もしくはシランカップリング剤などを分散混合して用いてもよいし、あるいは特性改良の目的で、安定剤

(例えば遷移金属錯体)、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤などと一緒に用いることができる。塗布法を用いる場合には、上記染料などを有機溶媒に溶解させて、スプレー、ローラーコーティング、ディッピングおよび、スピンドルコーティングなどの慣用のコーティング法によって行われるが、本発明の性格上スピンドルコーティングが最も好ましい。有機溶媒としては、一般にメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、N, N-ジメチルアセト

アミド、N、N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエタンなどの脂肪族ハロゲン化炭素類、あるいは、ベンゼン、キシレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族類、メトキシエタノール、エトキシエタノールなどのセルソルブ類、ヘキサン、ペタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの炭化水素類などを用いることができる。記録層の膜厚は、100Å～10μm、好ましくは200Å～2000Åが適当である。

【0025】《基板》基板の必要特性としては、基板側より記録・再生を行う場合のみ使用レーザ光に対して透明でなければならず、記録層側から記録・再生を行う場合は透明である必要はない。基板材料としては例えば、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミドなどのプラスチック、あるいはガラス、セラミック、金属などを用いることができる。なお、基板を1層しか用いない場合、あるいは基板2枚をサンドイッチ状で用いる場合は基板表面にトラッキング用の案内溝や案内ピット、さらにアドレス信号などのプレフォーマットが形成されている必要がある。

【0026】《中間層》下引き層等を含め基板、記録層、反射層、保護層以外に設けられた層をここでは中間層と呼ぶことにする。この中間層は(a)接着性の向上、(b)水、またはガスなどのバリアー、(c)記録層の保存安定性の向上、(d)反射率の向上、(e)溶剤からの基板や記録層の保護、(f)案内溝・案内ピット・プレフォーマット等の形成などを目的として使用される。(a)の目的に対しては高分子材料、例えばアイオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然樹脂、天然高分子、シリコーン、液状ゴムなどの種々の高分子物質、およびシランカップリング剤などを用いることができ、(b)および(c)の目的に対しては、上記高分子材料以外に無機化合物、例えばSiO₂、MgF₂、SiO、TiO₂、ZnO、TiN、SiNなど金属、または半金属、例えばZn、Cu、Ni、Cr、Ge、Se、Au、Ag、Alなどを用いることができる。また(d)の目的に対しては金属、例えばAl、Ag等や、金属光沢を有する有機薄膜、例えばメチル染料、キサンテン系染料等を用いることができ、(e)および(f)の目的に対しては紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、熱可塑性樹脂等を用いることができる。下引き層の膜厚は0.01～30μm、好ましくは0.05～10μmが適当である。

【0027】《保護層・基板表面ハードコート層》保護

層、または基板表面ハードコート層は(a)記録層(反射吸収層)を傷、ホコリ、汚れ等から保護する、(b)記録層(反射吸収層)の保存安定性の向上、(c)反射率の向上等を目的として使用される。これらの目的に対しては、前記下引き層に示した材料を用いることができる。また無機材料として、SiO、SiO₂なども用いることができ、有機材料として、ポリメチルアクリレート、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリスチレン、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂、セルロース、脂肪族炭化水素樹脂、芳香族炭化水素樹脂、天然ゴム、スチレン-ブタジエン樹脂、クロロブレンゴム、ワックス、アルキッド樹脂、乾性油、ロジン等の熱軟化性、熱溶融性樹脂も用いることができる。上記材料のうち保護層、または基板表面ハードコート層に最も好ましい物質は、生産性に優れた紫外線硬化樹脂である。保護層、または基板表面ハードコート層の膜厚は、0.01～30μm、好ましくは0.05～10μmが適当である。本発明において、前記下引き層、保護層、および基板表面ハードコート層には、記録層の場合と同様に、安定剤、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤等を含有させることができる。

【0028】《金属反射層》反射層は単体で高反射率の得られる、腐食されにくい金属、半金属等が挙げられ、材料例としてはAu、Ag、Cu、Cr、Ni、Alなどが挙げられ、好ましくは短波長においても高反射率化が達成できるAg、Alがよい。これらの金属、半金属は単独で使用してもよく、2種以上の合金としてもよい。また、誘電体の多層膜を利用しても良い。膜形成方法としては、蒸着、スパッタリングなどが挙げられ、膜厚としては50～3000Å、好ましくは100～1000Åである。

【0029】《接着層》接着層はDVD系メディアで見られるように、薄い基板を2枚貼り合わせる際、必要となる。本発明で特に好ましいのは、ホットメルト型(熱溶融型)接着剤、もしくは紫外線硬化型接着剤である。紫外線硬化型接着剤は、紫外線照射によってラジカル重合が開始して硬化する接着剤である。その組成は、一般的に(1)アクリル系オリゴマー、(2)アクリル系モノマー、(3)光重合開始剤、(4)重合禁止剤からなるもので、オリゴマーはポリエステル系、ポリウレタン系、エポキシ系アクリル酸エチル等で、光重合開始剤はベンゾフェノン、ベンゾインエーテル等が使用できる。

ホットメルト接着剤は液状接着剤が溶剤揮散や反応によって硬化し接着力が発現するのに対し、常温固体の熱可塑性樹脂が熱溶融、冷却固化の物理変化で接着力が発現するものである。ホットメルト接着剤は、EVA、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリウレタン系等を用いることができる。

【0030】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに詳細に説明

する。本発明で特定された前記一般式(I)で表されるポリフィリン誘導体において表1および表2に記載のX₁~X₈, R₁~R₄, およびMを有するものの溶液のスペクトルにおける最大吸収波長と分子吸光係数を測定し*

*た。ただし、合成されたポルフィリン誘導体の収率により分子吸光係数は全てのサンプルで測定できなかった。

【0031】

【表1】

溶媒: ^aCH₂Cl₂, ^{***} Hexane, ^{***} THF

	X ₁ , X ₃ , X ₅ , X ₇	X ₂ , X ₄ , X ₆ , X ₈	R ₁ ~R ₄	M	λ _{max} (nm)	e
1	H	H		H ₂	410.0*	264,000
2	H	H		Zn	412.0*	479,000
3	H	H		Cu	407.0*	294,000
4	H	H		Pd	406.0*	192,000
5	F	F		H ₂	402.0*	204,000
6	F	F		H ₂	392.0*	173,000
7	F	F		H ₂	406.0*	204,000
8	H	H		H ₂	418.0*	

【表2】

	X ₁ , X ₃ , X ₅ , X ₇	X ₂ , X ₄ , X ₆ , X ₈	R ₁ ~ R ₄	M	λ _{max} (nm)	ε
9	H	H		H ₂	412.0*	
10	F	F		Zn	406.0*	398,000
11	F	F		Zn	407.0*	281,000
12	H	H		Zn	419.0*	
13	H	H		Zn	412.0*	
14	H	H		Co	406.0****	
15	H	H		H ₂	414.0****	
16	H	H		Zn	413.0 ***	550,000

【表3】

	X ₁ , X ₃ , X ₅ , X ₇	X ₂ , X ₄ , X ₆ , X ₈	R ₁ ~ R ₄	M	λ _{max} (nm)	ε
17	Br	Br		Zn	462.0*	
18	Br	Br		H ₂	465.0*	198,000
19	Br	Br		Ni	449.0	245,000
20	Br	Br		Zn	460.0*	211,000
21	Br	Br		H ₂	453.0*	186,000
22	Br	Br		Ni	436.0*	208,000
23	OCH ₃	OCH ₃		H ₂	435.0*	132,000
24	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅		H ₂	437.0*	167,000

【表4】

	X ₁ , X ₃ , X ₅ , X ₇	X ₂ , X ₄ , X ₆ , X ₈	R ₁ ~R ₄	M	λ _{max} (nm)	ε
25	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅		H ₂	425.0*	145,000
26	Cl	Cl		H ₂	436.0*	
27	Cl	Cl		Zn	442.0*	
28	Br,Br	H,H		H ₂	430.0*	214,000
29	H	H	C ₂ H ₅	Ni	429.2 ^a	
30	H	H	C ₃ H ₇	Ni	429.6 ^a	
31	H	H	C ₅ H ₁₁	Ni	430.4 ^a	
32	H	H	CH ₃	Ni	431.4 ^a	
33	H	H		Ni	435.5 ^a	
34	H	H		Ni	437.2 ^a	
35	H	H	t-C ₃ H ₇	Ni	434.6 ^a	
36	H	H		Ni	437.3 ^a	

【表5】

	X ₁ , X ₃ , X ₅ , X ₇	X ₂ , X ₄ , X ₆ , X ₈	R ₁ ~R ₄	M	λ _{max} (nm)	ε
37	H	H	t-C ₄ H ₉	Ni	464.5 ^a	
38	H	H		Ni	478.0 ^a	
39	H	H	t-C ₄ H ₉	H ₂	446.0	
40	H	H	t-C ₄ H ₉	Ni	451.0*	
41	H	H	t-C ₃ H ₇	Ni	422.0*	
42	H	H	t-C ₄ H ₉	H ₂	446.0	305,000
43	H	H	n-C ₄ H ₉	Zn	432.0 ^a	179,000
44	H	H	t-C ₃ H ₇	Zn	430.0 ^a	182,000
45	H	H	t-C ₄ H ₉	Zn	462.0 ^a	151,000
46	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	Ni	459.0*	85,000
47	C ₂ H ₆	C ₂ H ₅		H ₂	458.0	
48	H	H		H ₂	432.0 ^a	676,000

【0032】これらの測定結果から、本発明で特定したポルフィリン誘導体は、十分な溶解性を有し、400~

450 nmのレーザ波長で記録再生が可能であり、また従来のCD-R, DVD-R材料とほぼ同等の分子吸光

係数を有することがわかった。またそれぞれのガラス基板上に作製した膜は、経時的にも結晶化するなどの劣化が見られなかった。比較例として表3～5に記載のX₁～X₈, R₁～R₄、およびMを有するポルフィリン誘導体の溶液のスペクトルにおける最大吸収波長と分子吸光係数を測定した。これらのポルフィリン誘導体は、いずれも本発明で特定されるX₁～X₈およびR₁～R₄の組み合わせを満足していないため、記録再生波長が400～450 nmの光情報記録媒体としては不適切であることが確認された。

【0033】

【発明の効果】本発明の光情報記録媒体において記録層に用いる特定ポルフィリン誘導体は、溶解性が高く、膜

が結晶化することなく、これを用いて形成された記録層は400～450 nmの波長範囲で高反射率で高コントラストが得られるものとなる。また、本発明の特定ポルフィリン誘導体を記録層として用いた光情報記録媒体により、400～450 nmという短波長領域においてもROMとの互換性を有する光情報記録媒体が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による光情報記録媒体の層構成例を模式的に示す図である。

10 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 記録層
- 3 反射層

【図1】

